

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-316640

(43)Date of publication of application : 15.11.1994

(51)Int.Cl.

C08J 5/12
C09J 5/02
C23G 5/032

(21)Application number : 04-290082

(71)Applicant : IWATE PREF GOV

(22)Date of filing : 28.10.1992

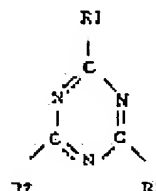
(72)Inventor : KONO TAKATOSHI
KOMUKAI TAKASHI
SEGAWA KOUJI
SASAKI HIDEYUKI

(54) METHOD FOR BONDING METAL TO ORGANIC MATERIAL SUCH AS RUBBER, PLASTIC AND COATING OR THE LIKE

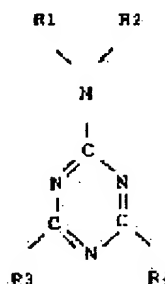
(57)Abstract:

PURPOSE: To bond a metal to an organic material through primary bond in a short time by subjecting the metal to the immersion treatment in a high-boiling lipophilic nonaqueous solution of an s-triazine compound without carrying out the working such as filing finish of the metallic surface.

CONSTITUTION: A metal is presubjected to the immersion treatment in a high-boiling lipophilic nonaqueous solution of either of an s-triazine compound, expressed by formula I [R1 to R3 are respectively OH, thiol or OR' (R' is H, an alkyl, etc.)] such as 2-R-4,6-dioxy-s-triazine and 2-R-4,6-dithiol-s-triazine compounds and an s-triazine compound, expressed by formula II (R1 and R2 are respectively H, an alkyl, alkenyl, etc.; R3 and R4 are respectively OH, thiol, etc.) such as a 2-amino-substituted 4,6-dioxy-s-triazine and a 2-amino-substituted 4,6-dithiol-s-triazine compounds and contained or dissolved in decane, benzyl alcohol, benzyl acetate, etc.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.10.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2108012

[Date of registration]

06.11.1996

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-316640

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 11 月 15 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/12		9267-4F		
C 0 9 J 5/02	J G P	7415-4J		
C 2 3 G 5/032		9352-4K		

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-290082

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 10 月 28 日

(71) 出願人 390025793

岩手県

岩手県盛岡市内丸10番1号

(72) 発明者 河野 隆年

岩手県盛岡市上田3丁目10番55号

(72) 発明者 小向 隆志

岩手県紫波郡矢巾町西徳田6地割92番5号

(72) 発明者 瀬川 晃児

岩手県盛岡市松園2丁目27番17号

(72) 発明者 佐々木 英幸

岩手県盛岡市中堤町12番34号

(74) 代理人 弁理士 丸岡 裕作

(54) 【発明の名称】 金属とゴム、プラスチックおよび塗料等の有機材料との接着方法

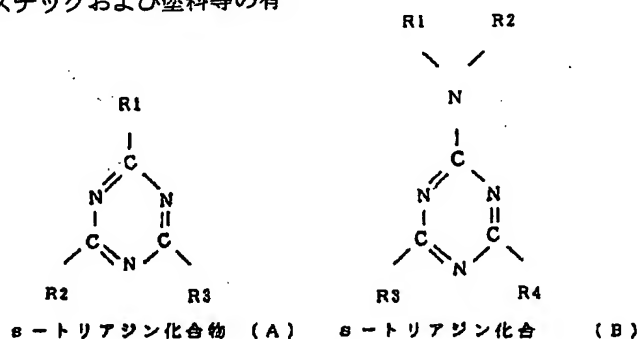
(57) 【要約】

【目的】 金属表面を特別の調整、例えばやすり仕上げ、酸化処理等を行なうことなく、しかも、短時間処理により、各種金属とゴム、プラスチックおよび塗料等の有機材料とを一次結合（化学結合）によって接着することを可能にする。

【構成】 金属とゴム、プラスチックおよび塗料等の有

機材料とを接着する際に、あらかじめ金属を下記 (A) および (B) で示される少なくともいずれか一方の s-トリアジン化合物が含有あるいは溶解したデカリン、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル等の高沸点の親油性非水溶液に浸漬処理する。

【化 3】

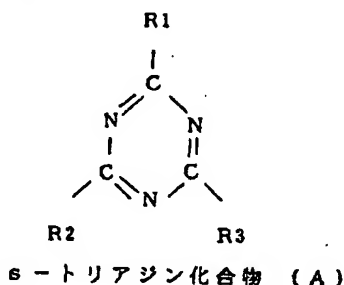


【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属とゴム、プラスチックおよび塗料等の有機材料とを接着する際に、あらかじめ金属を下記

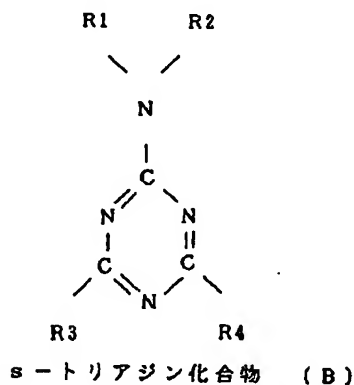
(A) および (B) で示される少なくともいずれか一方の s-トリアジン化合物が含有あるいは溶解したデカリン、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル等の高沸点の親油性非水溶液に浸漬処理することを特徴とする金属と有機材料との接着方法。

【化1】



但し、s-トリアジン化合物 (A) は上記に示すとおりであるが、構造式の R_1 、 R_2 および R_3 は水酸基 ($-OH$)、チオール基 ($-SH$) 又は、 $-OR'$ 又は $-SR'$ (但し、 R' は H 、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、フェニルアルキル基、アルキルフェニル基、シクロアルキル基、 Na 、 K 、 Li 、 NH_4 、 $1/2 Mg$ 、 $1/2 Ca$ 、 $1/2 Zn$ 又は $1/2 Ba$ を表す) を表わし、s-トリアジン化合物として、2- R -4, 6-ジオキシ-s-トリアジンおよび2- R -4, 6-ジチオール-s-トリアジン化合物を構成する。

【化2】



また、s-トリアジン化合物 (B) は上記に示すとおりであるが、構造式の R_1 および R_2 は H 、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、フェニルアルキル基、又はアルキルフェニル基を表わし、一方、 R_3 および R_4 は水酸基 ($-OH$)、チオール基 ($-SH$) 又は、 $-OR'$ 又は $-SR'$ (但し、 R' は H 、 Na 、 K 、 Li 、 NH_4 、 $1/2 Mg$ 、 $1/2 Ca$ 、 $1/2 Ba$ 、又は $1/2 Zn$ を表す) を表わし、s-トリアジン化合物として、2-アミノ置換-4, 6-ジオキシ-s-トリアジンおよび2-アミノ置換-4, 6-ジチオール-s-トリアジン

化合物を構成する。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属とゴム、プラスチックおよび塗料等の有機材料との接着方法に係り、特に、各種金属の金属表面処理技術を向上させて接着するようにした接着方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、銅および銅合金、鉄および鋳鉄、ステンレスを始めとする鉄-ニッケル系合金およびアルミニウム合金等の各種金属と、ゴム、プラスチックおよび塗料等の有機材料で代表される有機化合物とを密着被覆した複合材料の利用分野は極めて広いものとなっている。

【0003】しかし、これら金属と上記の有機材料 (有機化合物) とを強力に結び付けるには、従来実施されているようなカシメおよびアンカー効果等の物理学的力、水素結合およびファン・デル・ワールス力と呼ばれる二次結合を利用する技術では限界がある。このため、一次結合 (化学結合) 力を利用する技術の開発が行われているが、一次結合を利用する技術は極めて希なものとなっている。

【0004】また、例えば、従来の特許 (例えば特公昭60-41084号や特公平1-60050号) において、金属とジエン系ゴムの接着に、金属表面をやすり仕上げや酸化皮膜形成等の前処理の後、トリアジンチオール化合物処理が行われているが、溶媒に水あるいは水溶性有機溶媒が使用されるため金属の表面処理時間が約10分と長く、工業的実施には難しさが有、より処理時間を短縮できる溶媒の発見・開発に加えて金属表面の特別な調整なしの技術開発が必要となっている。

【0005】さらに、鉄およびステンレス等のような金属については満足する接着力が発現されず煩雑な電着法 (特願平1-24521号) が試みられているが、より簡易かつ短時間の処理による技術の開発が望まれている。

【0006】このように、金属とゴム、プラスチックおよび塗料等の有機材料・有機化合物とを一次結合 (化学結合) により接着する技術はこれまでに数例しかなく、具体的に個々の技術について記載すると下記のような現状となっている。

【0007】金属とゴムの接着において、例えば、銅とNBRを接着する場合には、カルボキシルNBRから作られる接着剤が表面に塗布され、その後ゴム架橋と金属表面との反応が同時に行われる。しかし、この接着剤の塗布作業は塗布の均一性、溶剤の除去等非常に煩雑な工程となっており、環境汚染、作業者の衛生上も大きな問題となっている。また、従来技術・特許では金属表面処理時間が約10分と長く工業的実施が難しいことに加え、鉄、鉄合金には十分な効果が発現されず煩雑な電着

による方法（特許願平1-24521号）が試みられているが、より簡単な短時間の処理による技術の開発が望まれている。

【0008】一方、近年盛んに用いられている射出成形機内では金属とプラスチックの接着はほとんど不可能であり、金属部品の構造をたとえば凹凸を与える等プラスチックに物理的に強固に被覆され易いように工夫し、インサート成形される場合がほとんどであり、射出成形においてこのような複雑な加工を必要としない金属部品とプラスチックとの接着技術の開発が望まれている。

【0009】他方、銅およびステンレス等の表面塗装の場合には、両者の接着力はファンデルワールス力やアンカー効果等の二次結合等に基づく結合によるため、強固な両者の密着を得るには表面粗さの調整および表面の化成処理が必須である等多くのノウハウがあるが、塗装前の金属表面処理の省力化技術開発が望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】これまでに述べたように、各種金属とゴム、プラスチックおよび塗料等の有機材料との接着において、強力な接着力を得るためには、両者を一次結合（化学結合）すれば良い。この問題を解決するために、金属表面をやすり仕上げや酸化皮膜形成等の加工をすることなしで直接高温浸漬による短時間処理によって金属表面に一次結合（化学結合）を発揮させるための活性点を付与するための金属表面処理技術を開発する必要があるが、本発明はこの技術を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するため本発明は、金属とゴム、プラスチックおよび塗料等の有機材料との接着に際して、金属をs-トリアジン化合物の高沸点親油性非水溶液に浸漬処理することにより、金属表面に、上記有機材料と一次結合（化学結合）可能な活性点を付与し、これによって有機材料と強い接着面を有する金属材料を得る技術の特徴とする。

【0012】本発明に適應する金属材料としては、銅および銅合金、鋼材、冷間圧延鋼板、鋳鉄およびステンレス等の鉄-ニッケル系合金およびアルミニウムやその合金等があり、これらの金属は直接脱脂・活性化するだけで、やすり仕上げや酸化処理等の必要がない。また、ゴム材料としては、ヒドリゴム、クロロプレンゴム、弗素ゴム等の含塩素・含弗素ゴムおよびNBR、SBR等のジエン系ゴムあるいは水素添加NBR等があり、さらに、塗料としては、エポキシ系塗料、ウレタン系塗料、弗素系塗料および塩化ビニル系塗料等が挙げられる。

【0013】具体的な操作は、デカリン、酢酸ベンジル、ベンジルアルコール、メシチレン、キシレン、ヘキサノール、ジイソプロピルカルビノール、ジイソブチルカルビノール、オクタノール、シクロヘキサノール、ブチルエーテル、ジブチルカルビトール、アセチルアセト

ン、ジイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ジメチル、イソホロン、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、安息香酸エチル、安息香酸メチル、リン酸ブチル、アセト酢酸エチル、ジアミルアミン、ジベンジルアミンおよびキノリン等の水に難溶性あるいは不溶性の親油性非水溶媒を約10～300℃に加温し、数分後、s-トリアジン化合物0.0001～30%を添加し、s-トリアジン化合物溶液を準備する。この際、s-トリアジン化合物は一部溶解せずに溶液中に分散することもある。

【0014】また、溶媒としては、トリエチレングリコール等の水溶性溶媒を混合し、準備しても良い。

【0015】つぎに、この溶液に脱脂、酸洗いおよび水洗浄し乾燥した金属を所定の時間（0.1秒以上）浸漬後、アルコールあるいはアセトン等の有機溶媒洗浄により、余分の非水溶媒を除去し乾燥（必要に応じ加温する）する。

【0016】このような操作により、金属表面には、s-トリアジンチオール化合物の種類により、チオール（-SH）基、水酸（-OH）基、ジスルフィド（-S-S-）結合、アリル（-CH=CH-CH₂-）基およびアルキル（C_nH_{2n+1}-）基等の特徴のある反応性に富む活性な表面層が形成される。もちろんこの反応性に富む層は、別のチオール基および水酸基等により金属表面と化学的に強固に結合されている。

【0017】このように処理された金属を使用することにより、例えば加硫配合のゴムを接着する場合は、他の接着剤の塗布なしで従来の加熱加圧法により、加硫されたゴムが直接金属面に強固に接着される。

【0018】また、本処理を施した金属部品とプラスチックを射出成形により接着する時は、この金属部品を直接インサート成形したり、または金属部品の片側のみにプラスチックを射出成形することにより金属とプラスチックとを接着することができる。

【0019】さらに、塗料を接着する場合は、処理した金属表面に塗料をそのまま塗布乾燥したり、焼付けすることにより強い接着が可能となる。

【0020】このように本発明は、市販金属表面にやすり仕上げや酸化皮膜形成等の前処理を必要とせず、従来にはない簡易な方法により、金属表面にゴム、プラスチックおよび塗料を一次結合（化学結合）により強固に接着できる金属表面処理方法を実現した。以下にいくつかの実施例を示す。

【0021】

【実施例】

（実施例1）2mm×3cm×5cmの市販ステンレス（SUS304）板を前処理として、脱脂乾燥後、約70℃の10%硫酸水溶液に約30秒間浸漬し、表面を活性化し、その後水洗乾燥する。このSUS板を約170℃のデカリン溶媒に2, 4, 6-トリチオール-1,

3, 5-トリアジン化合物 (Fと略記) を0.4%添加した溶液に所定の時間浸漬し、これを取り出し、常温のデカリンに浸漬し冷却する。冷却後、アセトンで十分に洗浄し余分のデカリンを除去し、約40℃で乾燥する。

【0022】つぎに、このトリアジン化合物処理したSUS板と所定配合エポクロロヒドリン-エチレンオキッド共重合ゴム (以下CHCゴム) (CHCゴム100部、滑剤3部、カーボン40部、酸化マグネシウム5

部、F1.77部) を金型温度: 160~180℃、加圧力: 100 kgf/cm² および加圧時間: 10~40分の条件で加圧接着した。約12時間後この接着物に幅1cmの切れ目をいれ、JISK-6301に準じ、引張り速度50mm/分で直角方向に引張り、剥離強度を測定し、表1に示すような結果を得た。

【0023】

【表1】

表1 ステンレス板におけるF溶液での浸漬時間とゴムの剥離強度

浸漬時間 (分)	0	1	3	5
剥離強度 (N/cm)	71	97	110	114

【0024】表1に示すように、処理なしでは剥離強度約70N/cmで剥離する。しかし、3分間の浸漬処理後の剥離強度は、凝集破断をする約110N/cmの接着力となり、40分間浸漬処理後の剥離強度は、ゴム自身が破断をする約140N/cmの接着力を示した。

【0025】この測定値は、同じ処理時間で先の特許 (特公昭60-41084号) の鉄系素材の約100倍の接着強度であり、処理時間を1/4としても約80倍の接着強度となり、本発明の大きな特徴を呈する。

【0026】また、やすり仕上げ、表面の酸化処理等の

特別の前処理なしに市販金属板をそのまま処理可能であることも本発明の特徴である。

【0027】 (実施例2) 実施例1のs-トリアジン化合物Fの代わりに6-ジアリルアミノ-2, 4-ジチオール-1, 3, 5-トリアジン (DAと略記) を使用し、同様の操作により、CHCゴムを接着した。つぎにこの接着物の剥離強度を測定し、表2の結果を得た。

【0028】

【表2】

表2 ステンレス板におけるDA溶液での浸漬時間とゴムの剥離強度

浸漬時間 (秒)	0	10	30	60
剥離強度 (N/cm)	71	130	136	135

【0029】表2に示すように、処理無しでは剥離強度約70N/cmで剥離する。しかし、30秒の浸漬処理後の剥離強度は、凝集破断あるいはゴム自身が破断をする140N/cmの接着力を示した。

【0030】この測定値は、先の特許 (特公昭60-41084号) の鉄系素材の接着における処理時間を1/24に短縮でき、かつ約100倍の接着強度を得ることが出来、本発明の特徴を呈する。

【0031】 (実施例3) 実施例1のSUS板の代わりに、同じ大きさの市販タフピッチ銅版を用い、実施例1とほぼ同様の操作、ただし、デカリンおよびベンジルアルコール溶液温度を130℃の条件とし処理を行い、CHCゴムとの接着力を測定し、表3に示す様な結果を得た。

【0032】

【表3】

表3 タフビッチ銅板におけるF溶液での浸漬時間とゴムの剥離強度

溶媒 \ 浸漬時間 (秒)	0	2	10	30
ベンジルアルコール	0	30	56	50
デカリン	0	46	54	35

剥離強度 : (N/cm)

【0033】表3から明らかなように、本発明の非水溶性溶媒の使用により、先の特許（特公昭60-41084号）の銅合金系金属との接着において水溶液を使用する場合に比べ1/120の短い処理時間で凝集破壊が起こる接着強度を得ることができることを示している。

【0034】（実施例4）2mm×3cm×5cmの市販冷間圧延銅板（SPCC）を前処理として、脱脂乾燥後、約70℃の1%塩酸（0.1% n-オクチルアミン含む）水溶液に約1分間浸漬し、表面を活性化し、その後水洗乾燥する。このSPCC板を170℃のデカリン

溶媒にs-トリアジン化合物Fを0.4%を添加した溶液に約1~10分間浸漬し、これを取り出し、常温のデカリンで冷却する。冷却後、メタノールで十分に洗浄し、約40℃で乾燥する。

【0035】つぎに、このトリアジン化合物処理したSPCC板を実施例1と同様な条件でCHCゴムと接着し、剥離強度を測定した。

【0036】

【表4】

表4 冷間圧延銅板におけるF溶液での浸漬時間とゴムの剥離強度

浸漬時間 (分)	0	1	5	10
剥離強度 (N/cm)	50	131	93	126

【0037】表4に示すように、処理なしでは剥離強度約50N/cmで剥離する。しかし、1分の浸漬処理後の剥離強度は、凝集破断あるいはゴム自身が破断をする約130N/cmの接着力を示した。この測定値は、先の特許（特公昭60-41084号）の鉄系素材の接着における処理時間を1/4に短縮でき、かつ約130倍の接着強度を得ることが出来、本発明の特徴を呈する。

【0038】（実施例5）2mm×6cm×6cmの市販リン青銅板（PBS）を実施例1と同様前処理し、その後水洗乾燥する。このPBS板を約120℃の酢酸ベンジル溶媒にFを0.6%添加した溶液に20秒間浸漬し、これを取り出し、常温の酢酸ベンジルで冷却する。冷却後、メタノールで十分に洗浄し余分の酢酸ベンジルを除去し、約40℃で乾燥する。

【0039】つぎに、このトリアジン化合物処理したPBS板を東芝（株）製IS100EN（型締圧：100t）の射出成形機内の6mm×6cm×6cmの金型に挿入し、ABS樹脂を射出率：30cm³/秒、射出圧：100Mpa、樹脂温度：200℃、金型温度：1

10℃および冷却時間：1分の条件で射出成形し、PBS板の片側にABS樹脂が接着した接着物を得た。

【0040】この接着物の下部ABS樹脂部分1cmにPBS板に達するまでの切込みを入れ、この部分と接着物の上部樹脂部分のみのゲイト部分とをチャックで掴み、（株）島津製作所製オートグラフAGS-10KNBAにより、引張り速度2mm/分の条件で、接着物のせん断引張り強度を測定した結果、破断強度は約500Nとなった。

【0041】もちろんこの様な処理をしないPBS板は、同様な操作では決してABS樹脂と接着することはない。

【0042】（実施例6）実施例4と同様に処理し、乾燥したSPCC板を約170℃のデカリン溶媒にs-トリアジン化合物DAを0.4%を添加した溶液に30秒間浸漬し、これを取り出し、常温のデカリンで冷却する。冷却後、アセトンで十分に洗浄し、約40℃で乾燥する。

【0043】つぎに、このSPCC板に東亜ペイント

(株) 製エポキシ樹脂系粉体塗料トアパウダー#1500 (グレー) を粉体静電手吹塗装し、焼付温度: 約200℃、焼付時間: 30分の条件で処理し、約60μmの塗膜形成物試料を得た。

【0044】この試料の塗膜特性をJIS K5400

表5 S P C C 板におけるエポキシ樹脂系塗膜の特性

(塗料一般試験方法) に準じ付着性、耐衝撃性、耐沸騰水性、耐湿性および耐塩水噴霧性の項目につき測定した。結果を表5に示す。

【0045】

【表5】

処理 時間 (秒)	付 着 性	耐衝撃性		耐沸騰水性				耐湿性				耐塩 水噴 霧試 験
		1/2	3/8	外 観	付 着 性	耐衝撃性		外 観	付 着 性	耐衝撃性		
		inφ	inφ			1/2	3/8			1/2	3/8	
ゼ ロ	○	○	○	フ リ ス ク ー	ゼ ロ	×	×	○	ゼ ロ	○	△	全面
30	○	○	○	○	2	○	×	○	10	○	△	全面

○: 適している。 △: やや適している。 ×: 適していない。

【0046】表5に示すように、本法によって耐湿性および耐沸騰水性に極めて優れた密着塗膜が得られることが分かる。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように本発明の金属とゴム、プラスチックおよび塗料等の有機材料との接着方法によれば、金属表面をs-トリアジン化合物を含んだ高沸点の親油性非水溶液に浸漬処理するので、金属表面を特別の調整、例えばやすり仕上げ、酸化処理等を行なうことなく、しかも、短時間処理により、各種金属とゴム、プラスチックおよび塗料等の有機材料とを一次結合

(化学結合) によって接着することを可能にする金属表面とすることができるので、従来にない強力な接着力を与えることができる。特に、鉄系素材に対しては、従来の約100倍以上もの接着強度をうることができ、極めて有用になる。

【0048】この結果、近年盛んに用いられている射出成形機内では金属とプラスチックの接着はほとんど不可能であったが、本発明に係る接着方法によれば、金属部品をプラスチックに強固にインサート成形できることになり、そのため、利用分野が拡大する等多大の効果をもたらすことができる。